

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-239940

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

C08F220/12  
C08F220/28  
C08F299/04

(21)Application number : 05-051559

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1993

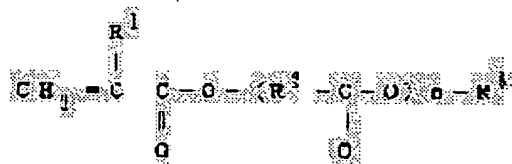
(72)Inventor : TOYOSHIMA TSUKASA  
KONDO OSAMU  
NOBUYO KOJI

## (54) ACRYLIC COPOLYMER AND ITS COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject rubber containing specific (meth)acrylic acid ester, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate and a crosslinkable monomer at a specific ratio, simultaneously satisfying oil resistance and cold resistance and having good heat resistance.

**CONSTITUTION:** This rubber composition consists of (A) 5-30wt.% methyl (meth) acrylate of the formula [R1 is H or methyl; R2 is 3-20C alkylene; R3 is 1-20C hydrocarbon or its derivative; (n) is 120], (B) 5-55wt.% methyl acrylate, (C) 0-60wt.% ethyl acrylate, (D) 10-50wt.% butyl acrylate, (E) 0.1-10wt.% crosslinkable monomer (e.g. butadiene or vinyl acrylate) and (F) 0-20wt.% monomer copolymerizable with these components A to E [e.g. trifluoroethyl (meth) acrylate or styrenel and has  $\geq 15$  Mooney viscosity (ML1+4, at 100° C). Furthermore, the temperature in copolymerizing these components A to F is preferably 0-60° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-239940

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/12	MMC	7242-4 J		
220/28	MMK	7242-4 J		
299/04	MRT	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-51559

(22)出願日 平成5年(1993)2月17日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 豊島 司

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 近藤 理

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 延与 弘次

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 アクリル系共重合体およびその組成物

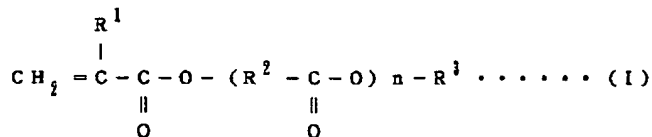
(57)【要約】

【目的】 耐油性、耐寒性を損うことなく、耐熱性が著しく改良されたアクリル系共重合体ゴムおよびその組成物を提供する。

【構成】 下記式(化1)で代表される特定の(メタ)\*

\*アクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルおよび架橋性単量体を特定量重合組成として含有する共重合体とその組成物。

【化1】

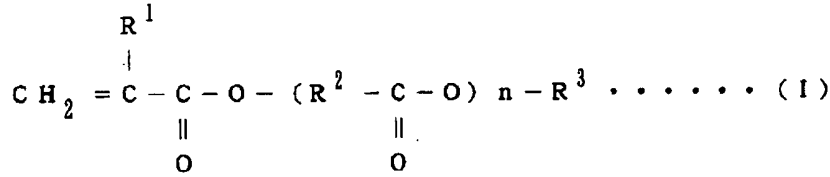


【特許請求の範囲】

\*【化1】

【請求項1】 (A) 一般式 (I)

\*



【式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup> は炭素数3～20のアルキレン基、R<sup>3</sup> は炭素数1～20の炭化水素基またはその誘導体、nは1～20の整数を示す。】で表される(メタ)アクリル酸エステル5～30重量%、(B)アクリル酸メチル5～55重量%、

(C)アクリル酸エチル0～60重量%、(D)アクリル酸ブチル10～50重量%および(E)架橋性単量体0.1～10重量%、および前記(A)～(E)と共重合可能な単量体(F)0～20重量%の重合組成(ただし、(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)=100)を有するムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>、100℃)が15以上のアクリル系共重合体ゴム。

【請求項2】 請求項1記載のアクリル系共重合体ゴム100重量部に対し、架橋剤0.1～10重量部を配合してなるゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、工業材料用途として優れた耐熱性、耐油性、耐寒性を有するアクリル系共重合ゴムおよびその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車部品を主とした工業材料のゴムとして、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、クロロブレンゴム(CR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム(EPDM)、およびアクリルゴム(ACM)などが知られている。特にアクリルゴムは耐熱性の良いポリマーであるが、近年においては、このような工業材料のゴムに対して、従来の耐熱性のレベルでは、要※

※求性能を満足できない高度の機能が要求されつつある。これらのゴムの物性向上のために、主にポリマー組成の変更、配合剤の種類および量の変更が実施されている。しかしながら、これらの変更を実施しても耐油性、耐寒性を犠牲にすることなく耐熱性を向上させることは困難である。例えば、アクリルゴムでは、主成分モノマーとしてアクリル酸2-メトキシエチルの導入により耐寒性を保持しているが、この方法では耐熱性が悪化してしまう。さらに、耐油性、耐熱性を犠牲にすることなく耐寒性を改良する方法として、1価の飽和アルコールのε-カプロラクトン付加物の(メタ)アクリル酸エステルをアクリル酸エチルと共重合する方法が知られている(特開昭63-268717号公報)。しかしながら、この方法でも耐熱性は十分でない。

【0003】

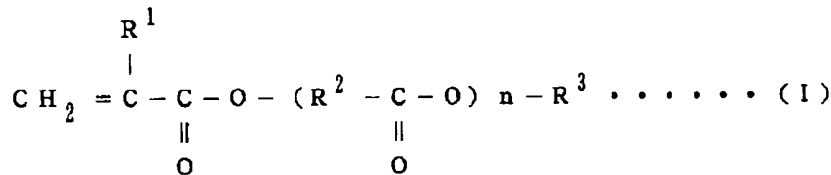
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の課題を背景になされたもので、耐油性、耐寒性を同時に満足し、耐熱性の良好なアクリル系共重合体ゴムおよびその組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐熱性の良いアクリル酸メチルを共重合することにより耐熱性を改良し、不足する耐寒性を一般式(I)で表わされるエステル基含有(メタ)アクリル酸エステル(以下、「(A)成分」あるいは「(メタ)アクリル酸エステル(I)」という。)を共重合し補うことにより、従来のアクリルゴムの耐油性、耐寒性を損なわず耐熱性を大幅に改良できることを見出した。本発明は、(A)一般式(I)

【0005】

【化2】



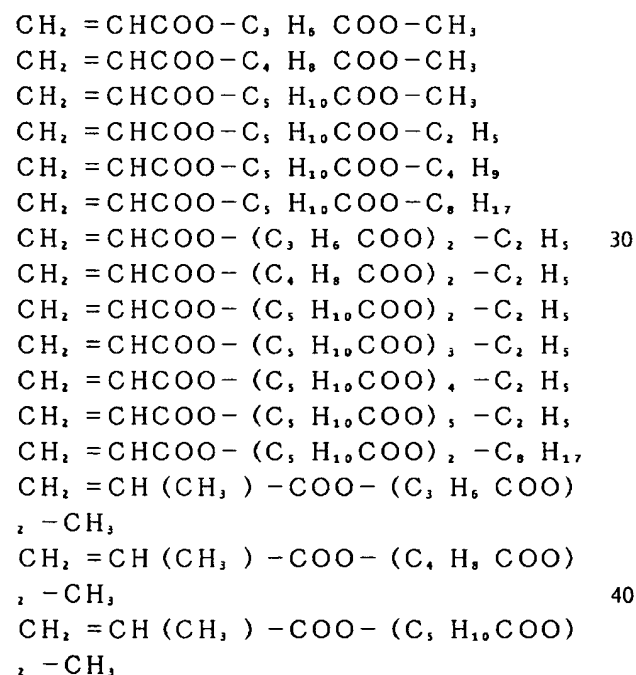
【0006】【式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup> は炭素数3～20のアルキレン基、R<sup>3</sup> は炭素数1～20の炭化水素基またはその誘導体、nは1～20の整数を示す。】で表わされる(メタ)アクリル酸エステル(以下、「(メタ)アクリル酸エステル(I)」とい

う。)5～30重量%、(B)アクリル酸メチル5～55重量%、(C)アクリル酸エチル0～60重量%、(D)アクリル酸ブチル10～50重量%および(E)架橋性単量体0.1～10重量%、および前記(A)～(E)と共重合可能な単量体(F)0～20重量%の重

合組成を有するムーニー粘度 ( $ML_{1+1}$ ,  $100^{\circ}C$ ) が 15 以上のアクリル系共重合体ゴムを提供するものである。

【0007】本発明で用いる(メタ)アクリル酸エステル(I)について説明すると、前記一般式において $R^1$ は水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。また、 $R^2$ は炭素数3~20、好ましくは3~10のアルキレン基であり、例えばプロピレン基、ブチレン基などを挙げることができる。さらに、 $R^3$ は、炭素数1~20の炭化水素基、または酸素原子、窒素原子もしくはハロゲン原子などを含有する炭化水素基の誘導体であり、好ましくは炭素数1~10の炭化水素基である。この炭素数1~10の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などの芳香族炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基が挙げられ、好ましくはアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基である。さらに、一般式(I)において、 $n$ は1~20、好ましくは1~10の整数である。

【0008】一般式(I)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル(I)の具体例としては、下記の化合物を挙げることができる。



【0009】共重合体ゴム中の(メタ)アクリル酸エステル(I)の含有量は5~30重量%、好ましくは10~20重量%であり、5重量%未満では得られる共重合体ゴムの低温性改良効果が少なく、一方、30重量%を超えると低温での圧縮永久歪特性および引張強度が悪化する。

【0010】次に、共重合体ゴム中の(B)成分のアクリル酸メチルの含有量は5~55重量%、好ましくは1

0~40重量%であり、5重量%未満では得られる共重合体ゴムの耐熱性改良効果が小さく、一方、55重量%を超えると低温性が著しく悪化する。

【0011】次に、共重合体ゴム中の(C)成分のアクリル酸エチルの含有量は0~60重量%、好ましくは10~50重量%であり、60重量%を超えると低温性が悪化する。

【0012】次に、共重合体ゴム中の(D)成分のアクリル酸ブチルの含有量は10~50重量%、好ましくは20~40重量%であり、10重量%未満では低温性が不十分であり、50重量%を超えると耐油性が著しく悪化する。

【0013】次に、(E)成分の架橋性単量体としては下記の化合物を挙げることができる。

- ① ジエン系単量体
- ② 不飽和基含有不飽和カルボン酸エステル
- ③ エポキシ基含有ビニル単量体
- ④ カルボキシル基含有ビニル単量体
- ⑤ 反応性ハロゲン原子含有ビニル単量体
- ⑥ 水酸基含有ビニル単量体
- ⑦ アミド基含有ビニル単量体

【0014】ここで、①ジエン系単量体としては、例えばブタジエン、エチリデンノルボルネン、イソブレン、ビベリレン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキセン、クロロブレン、メチルブタジエン、シクロペンタジエン、メチルペンタジエン、ジメチルビニルスチリルシランなどを、②不飽和基含有不飽和カルボン酸エステルとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジヒドロシクロペンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ビニル、ジメチルビニルメタクリロキシメチルシランなどが、③エポキシ基含有ビニル単量体としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが、④カルボキシル基含有ビニル単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸モノ- $n$ -ブチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ- $n$ -ブチル、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸などが、⑤反応性ハロゲン原子含有ビニル単量体としては、例えば2-クロルエチルビニルエーテル、クロル酢酸ビニル、クロル酢酸アリル、クロルメチルスチレンなどが、⑥水酸基含有ビニル単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、 $N$ -メチルロール(メタ)アクリルアミドなどが、⑦アミド基含有ビニル単量体としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。

【0015】共重合体ゴム中の(E)架橋性単量体の含有量は0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量

%であり、0.1重量%未満では得られる共重合体ゴムの引張強度が劣り、一方、10重量%を超えると伸びが低下する傾向となる。

【0016】次に、前記(A)～(E)成分と共重合可能な(F)成分としては、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ペンタフルオロプロピルなどの(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -メチルアクリロニトリルなどのビニルシアン化合物のほか、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、スチレン、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレンなどが挙げられる。共重合体ゴム中の(F)成分の含有量は20重量%以下、好ましくは10重量%以下であり、20重量%を超えると(A)、(B)成分の量が少なくなり、耐熱性、耐油性、耐寒性のバランスがとれない。

【0017】本発明のアクリル系共重合体ゴムの共重合方法は、ラジカル重合開始剤の存在下に通常の乳化重合、懸濁重合、バルク重合、あるいは溶液重合させることによって容易に製造することができる。乳化重合法により共重合体ゴムの製造する場合の乳化剤としては、陰イオンまたは非イオン界面活性剤を単独あるいは混合物として、さらに種々の分散剤も用いることができる。これらの乳化剤としては、例えばアルキルサルフェート、アルキルアリールスルフォネート、高級脂肪酸の塩、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。

【0018】共重合反応は、温度-100～200℃、好ましくは0～60℃の条件下で行なうことができる。重合を開始させるためのラジカル開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどの有機過氧化物、アゾビスイソブチロニトリルで代表されるアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過硫酸塩、有機過氧化物-硫酸鉄の組み合わせで代表されるレドックス系触媒などが挙げられる。これらのラジカル開始剤は、単量体混合物に対して、通常、0.01～2重量%用いられる。分子量調節剤は必要に応じて用いられるが、その具体例としては、 $\alpha$ -ブチルメカブタン、ジメチルキサントゲンジスルフィドなどが挙げられる。

【0019】重合反応は、所定の重合転化率に達した後、N、N-ジエチルヒドロキシアミンなどの反応停止剤を添加して重合反応を停止させ、次いで得られたラテックス中の未反応単量体を水蒸気蒸留などで取り除き、

フェノール類、アミン類などの老化防止剤を添加し、通常の凝固方法、例えば硫酸アルミニウム水溶液、塩化カルシウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、硫酸水溶液などの金属塩水溶液と混合してラテックスを凝固させた後、乾燥させることによって共重合体ゴムを得ることができる。また、懸濁ラジカル重合により共重合体ゴムの製造する場合には、ポリビニルアルコールの酸化物などを分散剤として加え、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどの油溶性ラジカル開始剤を用いて重合を行ない、重合終了後、水を除去することにより共重合体ゴムを得ることができる。さらに、溶液ラジカル重合により共重合体ゴムの製造する場合にも、一般的に知られている方法を採用することができる。なお、重合方式は、連続式、回分式のいずれも可能である。

【0020】このようにして得られる本発明の共重合体ゴムの分子量は、分子量調節剤の種類および量、ラジカル開始剤の種類および量、重合温度、溶媒の種類および量、さらには単量体濃度などの反応条件を変更することにより、粘度平均分子量で1万～500万、好ましくは10万～200万のものが得られる。また、得られる共重合体ゴムのムーニー粘度(MLV<sub>1+1</sub>, 100℃)は15以上、好ましくは15～100であり、15未満では共重合体ゴムの引張強度が劣り、一方、100を超えると加工性が低下する場合があります。好ましくない。

【0021】本発明のアクリル系共重合体ゴムは、加硫促進剤、架橋剤などを配合して、通常知られている加硫方法で加硫することができる。架橋剤としては、共重合に使用される(E)架橋性単量体の種類により、次のようなものを選択することができる。すなわち、架橋性単量体が、①ジエン系単量体および/または不飽和基含有カルボン酸エステルの場合には、架橋剤としてイオウ、有機イオウ化合物、有機過酸化物が用いられる。また、架橋性単量体として、②エポキシ基含有ビニル単量体を用いた場合には、ポリアミン、ポリカルボン酸、酸無水物、ポリアミド、スルホンアミド、ジチオカルバミン酸塩、有機カルボン酸アンモニウムなどが架橋剤として用いられる。

【0022】さらに、架橋性単量体として、③カルボキシル基含有ビニル単量体を用いた場合には、ポリアミン、ポリエポキシド、ポリオールなどが架橋剤として用いられる。さらに、架橋性単量体として、④反応性ハロゲン原子含有ビニル単量体を用いた場合には、金属セッケン、有機カルボン酸アンモニウム塩、ポリアミン、ポリカーバメート、トリチオシアヌル酸などが架橋剤として用いられる。さらに、架橋性単量体として、⑤水酸基含有ビニル単量体を用いる場合には、ポリイソシアネート、ポリカルボン酸、アルコキシメチルメラミンなどが架橋剤として用いられる。さらに、架橋性単量体として、⑥アミド基含有ビニル単量体を用いる場合には、アミノホルムアルデヒドなどが架橋剤として用いられる。

【0023】これらの架橋剤のうち、イオウとしては、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、不溶性イオウ、高分散性イオウのいずれでも使用できる。有機イオウ化合物としては、熱解離によって活性イオウを放出する化合物であり、例えばチウラム系促進剤であるテトラメチルチウラムジスルフィドや4, 4-ジチオモルホリンなどが挙げられる。有機過酸化物としては、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、1, 1-ジ-1-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-ブチルクミルパーオキシド、1-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが用いられる。金属酸化物としては、例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛などが挙げられる。キノンジオキシムとしては、例えばp-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどが挙げられる。変性アルキルフェノール樹脂としては、例えばアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、ブロム化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

【0024】ポリイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。ポリアミンとしては、例えばトリエチレントラミン、メチレンジアニリン、ジエチレントリアミンなどが挙げられる。金属セッケンとしては、例えばステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどが挙げられる。有機カルボン酸アンモニウム塩としては、例えば安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウムなどが挙げられる。ポリカルボン酸としては、例えばアジピン酸、オクタデシルジカルボン酸などが挙げられる。酸無水物としては、例えば無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、無水ドデセニルコハク酸などが挙げられる。ジチオカルバミン酸としては、例えばヘキサメチレンジアミンカーバメート、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。ポリエポキシドとしては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。ポリオールとしては、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 1, 1-トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

【0025】これらの架橋剤には、架橋時間の短縮、架橋温度の低下、架橋物の性能の向上を達成するために架橋助剤を添加することができる。例えば、架橋剤としてイオウを使用する場合には、メルカプトベンゾチアゾールなどのチアゾール類、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム類、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸塩などが架橋助剤として有効に使用で

きる。架橋剤として有機過酸化物を使用する場合には、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアジンジチオール、トリアリルシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ビスマレイミド、ビニル含有量の多いシリコンオイルなどが、架橋助剤として有効に使用できる。

【0026】架橋剤として金属酸化物を使用する場合には、例えばジベンタメチレンチウラムテトラスルフィドを必要に応じて架橋助剤として有効に使用できる。架橋剤としてキノンジオキシムを使用する場合には、例えば鉛丹などの酸化剤が架橋助剤として有効に使用できる。変性フェノール樹脂を架橋剤として使用する場合には、例えば塩素化ポリエチレン、塩化スズなどのハロゲン化合物を架橋助剤として有効に使用できる。金属セッケンを架橋剤に使用する場合には、例えばイオウ、ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィドが架橋助剤として有効に使用できる。アミンを架橋剤として使用する場合には、例えばジフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジンが架橋助剤として有効に使用できる。トリチオシアヌル酸を架橋剤として使用するときには、ジチオカルバミン酸塩、金属酸化物、有機カルボン酸のアルカリ金属塩、ジシアンジアミドおよびアルミニウム含有化合物が架橋助剤として有効に使用できる。

【0027】本発明のゴム組成物中におけるこれらの架橋剤の配合量は、アクリル系共重合ゴム100重量部に対して、通常、0.1~10重量部の割合で使用され、0.1重量部未満では架橋がほとんど進行せず、一方、10重量部を超えると得られる共重合体ゴム組成物の物性が損なわれ好ましくない。

【0028】本発明の共重合体ゴムは、前記架橋剤のほかさらに必要に応じて各種の配合剤を添加し、二本ロール、バンバリーミキサーなどの通常の混合機を用いて混合することにより調整される。配合剤のうち、充填剤としては、カーボンブラックのほか、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、炭酸マグネシウムなどの白色充填剤などを挙げることができる。また、配合剤のうち、分散剤としては、例えば高級脂肪酸およびその金属塩またはアミド塩；可塑剤としては、例えばフタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、ポリエーテルエステル；軟化剤として

は、例えば潤滑油、プロセスオイル、ヒマシ油；老化防止剤としては、例えば4, 4'-( $\alpha, \alpha'$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどのアミン類、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのイミダゾール類；そのほか顔料、架橋促進剤、難燃剤、発砲剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、滑剤などを任意に配合できる。

【0029】このようにして得られる本発明の共重合体ゴムを主成分とするゴム組成物は、通常の架橋ゴム製造条件によって成形、架橋を行ない、架橋物となすことができる。すなわち、成形後、通常、150~180℃で10~60分、50~150kg/cm<sup>2</sup>の加熱・加圧下で一次架橋、さらに必要に応じて150~180℃で1~20時間、二次架橋し、耐熱性、耐寒性、耐油性に優れた架橋物を与えることができる。

【0030】このようにして得られるゴム架橋物は、工業用途としてロール、ホースなど、自動車用途としてシール、パッキング、ホースなどに用いることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これら実施例に制約されるものでない。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中、共重合体ゴムおよび架橋物の諸特性の測定方法は、次の通りである。

#### クロム酢酸ビニルおよびクロル酢酸アリルの定量

ポリマー中の塩素含量を蛍光X線により測定し求めた。

#### アリルグリシジルエーテルの定量

ポリマーをクロロホルムに溶解した後、酢酸法によりエポキシ当量を測定して求めた。

#### 共重合体ゴム中のアクリル酸エステルの定量

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチ

ルなどのアクリル酸エステルの定量は、<sup>13</sup>C-核磁気共鳴スペクトルから求めた。

#### 架橋物の性質

アクリル系共重合体ゴムを含有する組成物よりゴムシートまたはブロックを作製し、架橋プレス装置を用いて所定時間架橋した。また、必要に応じてギヤーオープンを用いてさらに所定時間架橋した。得られた架橋シートまたはブロックをダンベルカッターで成形し、JIS K 6301に準じて耐熱性、耐寒性、圧縮永久歪および耐油性を測定した。

【0032】実施例1~6、比較例1~8（アクリル系共重合体ゴムの製造）

単量体混合物100部、ラウリル硫酸ナトリウム4部、p-メンタンハイドロパーオキシド0.25部、硫酸第一鉄0.01部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.025部およびソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.04部を、窒素置換したオートクレーブに仕込み、反応温度30℃で単量体の転化率が90%に達するまで反応させ、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン0.5部を加え、反応を停止させた。次に、反応生成物を取り出して水蒸気を吹き込み、未反応単量体を除去した。このようにして得たゴムラテックスを、0.25%の塩化カルシウム水溶液に加えて凝固させ、凝固物を十分水洗して約90℃で3時間乾燥させて実施例1に相当する共重合体Aを得た。共重合体Aの組成は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの化学シフトから算出した。ただし、クロム酢酸ビニル含量およびクロル酢酸アリル含量は蛍光X線法により求め、アリルグリシジルエーテルについてはエポキシ基の定量から求め、その結果を表1に示した。

【0033】

【表1】



11

ポリマー種	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
<ポリマー組成>														
アクリル酸メチル	10	20	50	15	20	10	29	44	0	65	30	34	0	0
アクリル酸エチル	48	29	0	45	29	48	25	10	68	0	45	0	29	29
アクリル酸ブチル	31	35	25	15	35	31	45	10	21	10	0	65	43	43
(3)アクリル酸エチル(1) <sup>*1</sup>	10	15	24	24	15	10	0	35	10	24	24	0	0	0
クロロ酢酸ビニル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
クロロ酢酸アリル					1.0									
アクリリジンジエーテル						1.0								
アクリル酸メトキシエチル												27.0	24.0	
アクリロニトリル													3.0	
合 計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> 、100℃)	30	28	25	24	29	25	33	20	32	23	26	30	35	38

12

注) \*1  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_n\text{C}_2\text{H}_5$  (n=2、平均)

【0034】共重合体ゴムB～Nも同様にして製造した。次いで、得られた各共重合体ゴム100部に、FEFカーボンブラック60部、ステアリン酸1部、各共重合体ゴムの製造に用いた架橋性単量体の種類に応じて表2の過硫促進剤および架橋剤を加え、ロールで混合した後、170℃で20分間、架橋させ架橋シートおよびブロックを作製した。この架橋シートおよびブロックを、

オープン中で175℃で4時間、さらに架橋させた。得られた架橋サンプルは、JIS K6301に準じて、引張強度特性、耐熱性、耐油性および耐寒性を測定した。結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
<配合処方例> (部)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
ポリマー種	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリマー量	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
カーボンブラック	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ノクラックCD	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ステアリン酸カリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
イオウ	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
安息香酸アンモニウム														
<架橋物の性質>														
耐熱性 200℃×20H (4引)	+16	+13	+17	+18	+15	+20	+18	+20	+22	+16	+18	+23	+25	+28
AC (E <sub>B</sub> ) (%)	-65	-60	-60	-60	-63	-60	-70	-75	-62	-55	-72	-75	-95	-96
耐寒性 T <sub>b</sub> (°C)	-36	-28	-24	-29	-26	-24	-19	-26	-25	-17	-20	-24	-30	-28
ゲーマンT <sub>100</sub> (°C)	-30	-32	-30	-33	-30	-30	-23	-32	-29	-20	-23	-29	-35	-33
耐油性 (JIS NO.3 011)	25	23	12	17	21	27	25	10	24	7	10	35	29	26
ΔV (%)														
常態物性														
T <sub>b</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	140	125	110	110	115	110	130	85	138	115	122	90	133	140
E <sub>B</sub> (%)	310	270	190	210	290	300	320	180	330	230	250	150	280	270

【0036】

【発明の効果】本発明のアクリル系共重合体ゴムおよび

その組成物は、耐油性、耐寒性を犠牲にすることなく、耐熱性が非常に改良されていることがわかる。